UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1953-1954 - N° 3

LES RÉACTIONS DU SULFOCYANOGÈNE EN SÉRIE ACÉTYLÉNIQUE

THÈSE POUR LE DOCTORAT EN PHARMACIE
(DIPLOME D'ÉTAT)

présentée et soutenue publiquement le vendredi 18 décembre 1953

par

ANNICK-JEANNE LIERMAIN

Pharmacien — Licenciée ès Sciences — Diplômée de Sérologie
Ex-Interne des Hôpitaux de Bordeaux — Lauréat de la Faculté
Lauréat des Hôpitaux — Assistant à la Faculté de Médecine
et de Pharmacie.

Née le 11 décembre 1923 à Paris

Examinateurs de la thèse.	MM. MESNARD, Professeur.	Président.
	BRUS, Doyen de la Faculté des Sciences.	Juges.
	CASTAGNOU, Professeur.	
	R. GOLSE, Maître de Conférences, agrégé.	

MASSON ET C^ie^, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, Boulevard Saint-Germain, PARIS
1954

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Nom du candidat : **LIERMAIN.**

Prénoms : **Annick-Jeanne.**

Date de la soutenance : 18 décembre 1953.

Numéro d'ordre : 3.

LIERMAIN (Annick-Jeanne). — Les réactions du sulfocyanogène en série acétylénique. *Paris,* Masson, 1954. In-8°, 28 p.

Th. Ph. Univ. de Bordeaux, 1953. N° 3.

LIERMAIN (Annick-Jeanne). — Les réactions du sulfocyanogène en série acétylénique. *Paris,* Masson, 1954. In-8°, 28 p.

Th. Ph. Univ. de Bordeaux, 1953. N° 3.

LIERMAIN (Annick-Jeanne). — Les réactions du sulfocyanogène en série acétylénique. *Paris,* Masson, 1954. In-8°, 28 p.

Th. Ph. Univ. de Bordeaux, 1953. N° 3.

LIERMAIN (Annick-Jeanne). — Les réactions du sulfocyanogène en série acétylénique. *Paris,* Masson, 1954. In-8°, 28 p.

Th. Ph. Univ. de Bordeaux, 1953. N° 3.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543913_0053

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1953-1954 - N° 3

LES RÉACTIONS DU SULFOCYANOGÈNE EN SÉRIE ACÉTYLÉNIQUE

THÈSE POUR LE DOCTORAT EN PHARMACIE

(DIPLOME D'ÉTAT)

présentée et soutenue publiquement le vendredi 18 décembre 1953

par

ANNICK-JEANNE LIERMAIN

Pharmacien — Licenciée ès Sciences — Diplômée de Sérologie
Ex-Interne des Hôpitaux de Bordeaux — Lauréat de la Faculté
Lauréat des Hôpitaux — Assistant à la Faculté de Médecine
et de Pharmacie.

Née le 11 décembre 1923 à Paris

Examinateurs de la thèse.	MM. MESNARD, Professeur.	Président.
	BRUS, Doyen de la Faculté des Sciences.	
	CASTAGNOU, Professeur.	Juges.
	R. GOLSE, Maître de Conférences, agrégé.	

MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, Boulevard Saint-Germain, PARIS
1954

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

DOYENS HONORAIRES : MM. DUPÉRIÉ, CHELLE
DOYEN : M. PORTMANN. — **ASSESSEUR** : M. SIGALAS

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. A. Mandoul, Guyot, Andérodias, Rocher, Lande, Duvergey, Carles, Leuret, Péry, Charrier, Dubreuil, Cruchet, Perrens.

PROFESSEURS :

	MM.
Clinique médicale	Creyx, Broustet
Clinique chirurgicale	Pafin, Massé
Clinique d'accouchements	Rivière
Clinique gynécologique	Magendie
Anat. path. et micr. clin.	De Grailly
Anatomie	Dufour
Anatomie gén. et histologie.	Mayer
Hyg. et Clin. de la tuberc.	Piéchaud
Méd. légale et méd. du trav.	Dervillée
Électroradiologie et clinique d'électricité médicale	Reboul
Chimie	Mesnard
Matière médicale	Golse
Pharmacie	Vitte
Physiologie	Fabre
Clin. méd. des mal. des enf.	Fontan
Zoologie et parasitologie	Sigalas
Pathologie gén. et expérim.	Saric
Clinique ophtalmologique	Beauvieux

	MM.
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie	Pouyanne
Clinique des mal. infect.	Aubertin
Chimie biologique et méd.	Tayeau
Physique méd. et pharm.	Piffault
Médecine coloniale et Clinique des mal. exotiques	Bonnin
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	Joulia
Clinique des maladies des voies urinaires	Darget
Clinique des maladies nerveuses et mentales	Delmas-Marsalet.
Clinique d'oto-rhino-laryng.	Portmann
Toxicologie et hygiène appl.	Castagnou
Clinique odonto-stomatolog.	Dubecq
Botanique et cryptogamie	Gibard
Thérapeutique	Traissac
Hydrologie thérapeutique et climatologie	Dubarry

PROFESSEUR A TITRE PERSONNEL :

M. Blanquet (Physique pharmaceutique).

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

MM. Mahon (Obstétrique), Pautrizel (Parasitologie).

MAITRES DE CONFÉRENCES AGRÉGÉS :

	MM.
Physiologie	Mlle Rougier
Bactériologie	Moustardier
Anatomie pathologique	Léger
Anatomie	Rigaud
Pharmacie (1re Section)	R. Golse

	MM.
Pharmacie (2e Section)	Masquelier, Quilichini
Pharmacie (3e Section)	Cazaux
Biochimie médicale	Neuzil
Pathologie expérimentale	Faure

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

	MM.
Médecine générale	Bergouignan, Leng-Lévy, Lavignolle, Moretti
Chirurgie générale	Laumonier, Chavannaz, Villar, Tingaud, Depaulis

	MM.
Obstétrique	Chastrusse, Faugère
Ophtalmologie	Bessière
Oto-rhino-laryngologie	Despons
Dermatol. et syphiligraphie.	Le Coulant
Pédiatrie et puériculture	Verger
Méd. légale et méd. du trav.	L'Épée
Électro-radiologie	Lachapèle
Odonto-stomatologie	Benoit
Urologie	Lange

COURS COMPLÉMENTAIRES :

	MM.
Médecine opératoire	Dufour
Accouchements	Chastrusse
Puériculture	Verger, Péry
Législation pharmaceutique.	Coustou
Anatomie	Casanie
Cryptogamie	Laubie
Pharmacie galénique	Quilichini

	MM.
Organographie et phys. vég.	Tempère
Chimie biologique analyt.	Marquevielle
Chimie analytique	Romain
Chimie gén. et minéralogie.	Babin
Pathologie chirurgicale	Laumonier, Villar
Zoologie pharmaceutique.	Bailenger

Le Secrétaire Principal de la Faculté : Rougerie.

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle entend ne leur donner ni approbation ni improbation.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

M. LE PROFESSEUR PIERRE MESNARD

Professeur de Chimie à la Faculté de Médecine
et de Pharmacie de Bordeaux.
Inspecteur principal des Pharmacies.
Membre correspondant de l'Académie de Pharmacie.
Officier de l'Instruction Publique.
Chevalier de l'Ordre de la Santé Publique.

Témoignage de reconnaissance
et de respectueux dévouement.

LES RÉACTIONS DU SULFOCYANOGÈNE EN SÉRIE ACÉTYLÉNIQUE

Par Mlle LIERMAIN

INTRODUCTION

Parmi les radicaux agissant à la manière des halogènes, le sulfocyanogène occupe une place prépondérante. Il est capable de s'additionner aux composés non saturés et aussi de se substituer dans certaines molécules. Si son action sur les éthyléniques a été très étudiée, son comportement vis-à-vis des acétyléniques n'a fait l'objet que de travaux très restreints. Le but de ce travail est d'approfondir cette question. Après un rappel des propriétés physico-chimiques essentielles du sulfocyanogène, nous envisagerons les conditions de sa fixation sur différents composés acétyléniques, que nous comparerons à celles des halogènes et aussi à son action sur les dérivés éthyléniques correspondants.

PREMIÈRE PARTIE

LE SULFOCYANOGÈNE. GÉNÉRALITÉS

Entrevu par Liebig [1] qui s'efforça sans succès de le préparer, le sulfocyanogène aussi désigné sous le nom de thiocyanogène, rhodane, rhode, ne fut isolé qu'en 1919 par Söderbäck [2] qui, reprenant les expériences de Linnemann [3] et de Schneider [4], l'obtint à l'état cristallisé. Pratiquement ce sont ses solutions qui sont utilisées.

Propriétés physiques. — Söderbäck réussit à isoler le sulfocyanogène à l'état pur par action des halogènes sur les sulfocyanates à une

---

(1) Liebig, *Pogg. Ann.*, 1829, **15**, 548.
(2) Söderbäck, *Lieb. Ann.*, 1919, **419**, 217.
(3) Linnemann, *Lieb. Ann.*, 1861, **20**, 36.
(4) Schneider, *Pogg. Ann.*, 1866, **129**, 634.

température de l'ordre de — 70°. Il se présente alors sous forme de cristaux blancs, appartenant au système rhombique, fondant à — 3° et donnant au delà de cette température une huile visqueuse qui se transforme rapidement à la température ordinaire en un produit amorphe rouge brique, insoluble dans les solvants usuels, probablement un polymère du sulfocyanogène, le parasulfocyanogène. Ce dernier apparaît aussi dans les solutions, surtout quand elles sont concentrées. Le sulfocyanogène est soluble dans les solvants organiques. Les mesures cryoscopiques effectuées permettent de lui attribuer la formule $(SCN)_2$.

Propriétés chimiques. — Le sulfocyanogène présente les caractères d'un halogène; son électronégativité le place entre le brome et l'iode, propriété mise à profit dans sa préparation et son dosage; il est déplacé des sulfocyanates par le chlore et le brome, il est capable de déplacer l'iode des iodures. Il est décomposé par l'eau en donnant les acides sulfocyanique, cyanhydrique et sulfurique :

$$NCS - SCN + HOH \rightarrow NCS - O^- + SCN^-$$
$$2NCS - O^- \rightarrow SCN^- + NCSO_2^-$$
$$NCS - O^- + NCS - O_2^- \rightarrow SCN^- + NCS - O_3^-$$
$$NCS - O_3^- + HOH \rightarrow CN^- + SO_4^-.$$

Comme les halogènes, le sulfocyanogène donne, nous l'avons déjà indiqué, des réactions d'addition et de substitution avec différents composés organiques. Nous rappellerons brièvement celles qui ont été étudiées par de nombreux auteurs, en particulier, Kaufman ([5]), Kassilchik ([6]), Brus et Mesnard ([7]).

RÉACTIONS DE SUBSTITUTION

Les réactions de substitution s'observent dans les séries aromatique et hétérocyclique ainsi que dans certains composés de la série grasse.

Séries aromatique et hétérocyclique.

Carbures. — Quelles que soient les conditions dans lesquelles on opère, le benzène et le naphtalène sont incapables de réagir directe-

([5]) Kaufman, *Ber. Chem. Ges.*, 1929, **62**, 390 ; Kaufman et Gœring, *ibid.*, 1926, **59**, 187 ; Kaufman et Liepe, *Ber. Pharm. Ges.*, 1923, **33**, 139 ; Kaufman et Weber, *Arch. Pharm.*, 1929, **267**, 192.

([6]) Krassilchik, *Ann. Comb. Liquides*, 1935, 937.

([7]) Brus et Mesnard, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 816 ; 1938, **5**, 18, 224, 1603 ; 1939, **6**, 470 ; Mesnard, *Thèse doct. Sc. Phys.*, Bordeaux, 1939.

ment avec le sulfocyanogène. Par contre, les carbures polynucléaires ([8]), benzopyrène, benzanthracène, méthylcholanthrène, donnent des dérivés monosubstitués.

En ce qui concerne les carbures hétérocycliques, l'action du sulfocyanogène n'est pas constante. Le pyrrole, l'indole, le carbazole, sont capables de donner des dérivés de substitution, ce qui, au contraire, est impossible avec le thiofène.

Dérivés fonctionnels. — L'introduction, dans la molécule, de différents groupements capables de céder des électrons, permet au sulfocyanogène de se substituer à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Les plus importants sont les groupements phénols et amine.

Fonction phénol. — Le sulfocyanogène se fixe en para ou, si cette position n'est pas libre, en ortho ([9]) par rapport à la fonction phénol, dont le blocage par un radical alcoyle semble inhiber la réaction de substitution. Cependant, ce fait n'est pas général puisque l'on a réussi à obtenir un dérivé substitué à partir des éthers oxydes des naphtols. Si le phénol comporte des substituants tels que Cl, NO_2, ceux-ci s'opposent à l'action du sulfocyanogène. Par contre, les dérivés azotés (pyridine, pyrimidine, quinoléine), possédant une fonction phénol, donnent des dérivés sulfocyanés substitués.

Fonction amine. — Les monoamines aromatiques se comportent vis-à-vis du sulfocyanogène comme les phénols. La substitution se fait en para, ou, à défaut, en ortho ; ainsi avec l'aniline on obtient la sulfocyano-4 aniline, avec l'orthotoluidine, la sulfocyano-4 orthotoluidine avec l'acide anthranilique, l'acide sulfocyano-5 anthranilique ([10]). L'acétylation de la fonction amine semble empêcher la réaction ([11]). Les diamines donnent des dérivés disubstitués quelles que soient les positions relatives des fonctions aminées. Comme pour les phénols, les dérivés azotés tels que pyridine, pyrimidine, quinoléine, présentant une fonction amine dans leur molécule sont capables de donner des composés monosulfocyanés. Dans tous les cas, la constitution du dérivé sulfocyané peut être établie en identifiant l'aminophénol obtenu par action de la potasse. Par conséquent, en séries aromatique et hétérocyclique le sulfocyanogène se comporte comme s'il était indifférent vis-à-vis de la fonction amine, qui, par contre, en série grasse, réagit comme nous allons maintenant l'exposer.

([8]) Wood et Fieser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2323.

([9]) Zaboey et Kudratzev, *Gen. Chem. U. R. S. S.*, 1935, **5**, 1607 ; *C. A.*, 1936, **30**, 2182.

([10]) Likhosherstov et Petrov, *Gen. Chem. U. R. S. S.*, 1933, **3**, 183, 759 ; *C. A.*, 1934, **28**, 1677, 2690.

([11]) Brewster et Dains, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1364.

Série grasse.

Les réactions de substitution relativement rares en série grasse, intéressent surtout les amines et les thiols.

Amines. — Avec les amines primaires et secondaires on obtient des sulfocyanamines d'une part, des sulfocyanates d'amines d'autre part ([12]) :

$$3RNH_2 + 2(SCN)_2 \rightarrow RN(SCN)_2 + 2(RNH_2, SCNH)$$
$$2R_2NH + (SCN)_2 \rightarrow R_2NSCN + R_2NH, SCNH.$$

Il est probable que des réactions identiques se passent en série aromatique, mais avec le dérivé sulfocyané substitué. L'acide sulfocyanique formé décomposerait la sulfocyanamine sulfocyanée, le sulfocyanogène se polymérisant au fur et à mesure de sa libération :

$$ArNH_2 + (SCN)_2 \rightarrow Ar\begin{cases} SCN \\ NH_2 \end{cases} + SCNH$$

$$Ar\begin{cases} SCN \\ NH_2 \end{cases} + 2(SCN)_2 \rightarrow Ar\begin{cases} SCN \\ N(SCN)_2 \end{cases} + 2SCNH$$

$$Ar\begin{cases} SCN \\ N(SCN)_2 \end{cases} + 3SCNH \rightarrow Ar\begin{cases} SCN \\ NH_2, SCNH \end{cases} + 2(SCN)_2.$$

Thiols. — Le sulfocyanogène se combine à l'hydrogène des thiols suivant la réaction ([13]) :

$$RSH + (SCN)_2 \rightarrow RS - SCN + SCNH.$$

Remarque. — *a*) L'ammoniac lui-même est capable de réagir avec le sulfocyanogène ; la réaction se passe en deux temps :

$$\text{I} \quad NH_3 + 3(SCN)_2 \rightarrow 6SCNH + N_2\nearrow$$
$$\text{II} \quad 3NH_3 + 6SCNH \rightarrow 6SCNNH_4.$$

Lorsque tout le sulfocyanogène a réagi (I), l'acide sulfocyanique se combine à l'ammoniac (II). Le produit final est donc du sulfocyanate d'ammonium. Mais il est possible, en opérant dans des conditions de température différentes, d'obtenir le composé $NCS - NH_2$, qui, instable, explose à 0° en même temps que se forme l'acide $NCS - OH$.

([12]) Lecher, Wittwer et Speer, *Ber. Chem. Ges.*, 1923, **56**, 1104.
([13]) Lecher et Wittwer, *Ber. Chem. Ges.*, **55**, 1474.

b) Le sulfocyanogène se substitue à l'hydrogène de l'acide sulfhydrique pour donner du sulfure de sulfocyanogène ([14]) :

$$SH_2 + 2(SCN)_2 \rightarrow S(SCN)_2 + SCNH.$$

RÉACTIONS D'ADDITION

Composés éthyléniques. — Le sulfocyanogène donne facilement des dérivés d'addition avec les composés non saturés, les fonctions pouvant exister dans la molécule exerçant, suivant les cas, une action favorisante ou empêchante. Nous exposerons cette question en détail dans la cinquième partie. Nous indiquerons seulement ici le cas particulier des carbures diéthyléniques, sur lesquels nous n'aurons pas l'occasion de revenir. Des travaux de Bruson et Calvert ([15]), puis de Krassilchik (*loc. cit.*), et enfin de Muller et Freytag ([16]), de Brus et Mesnard (*loc. cit.*), il résulte que, lorque les doubles liaisons ne sont pas conjuguées, la réaction est normale et on obtient des dérivés saturés tétrasulfocyanés ; mais, dans le cas de conjugaison, la saturation totale nécessite l'emploi de solutions de sulfocyanogène très concentrées. Avec le réactif couramment employé il ne se fixe qu'une molécule de sulfocyanogène et il se forme un composé disulfocyané éthylénique. C'est d'ailleurs le seul que l'on puisse isoler quelles que soient les conditions expérimentales.

Composés acétyléniques. — Les recherches effectuées jusqu'à ce jour en série acétylénique font admettre la fixation d'une molécule seulement de sulfocyanogène sur la triple liaison. Le nombre des composés étudiés est très restreint : acétylène ([17]) sur lequel nous reviendrons, heptyne, dont Mesnard ([18]) a simplement déterminé l'indice de sulfocyanogène, phénylacétylène et tolane dont Söderbäck ([16]) a préparé les dérivés sulfocyanés. Quant à l'influence des groupements fonctionnels ils n'ont pas été envisagés. Nous voyons donc, en définitive, que, seuls parmi les principaux composés organiques susceptibles de réagir avec le sulfocyanogène, les acétyléniques ont été indiscutablement négligés. C'est pourquoi nous nous sommes proposé de combler cette lacune. Nos recherches ont nécessité tout d'abord la mise au point d'un réactif adapté à ce cas particulier. Les composés acétyléniques étant rarement des produits commerciaux, nous avons dû préparer nous-même la presque totalité de ceux que

([14]) Lecher et Wittwer, *Ber. Chem. Ges.*, **55**, 1481 ; Lecher et Gœbel, *Ibid.*, 1486.
([15]) Bruson et Calvert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1735.
([16]) Muller et Freytag, *Ber. Chem. Ges.*, 1922, **65**, 3549.
([17]) Söderbäck, *Lieb. Ann.*, 1925, **443**, 142.
([18]) Mesnard, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 1625.

nous avons étudiés. Les synthèses nécessaires ont considérablement augmenté les difficultés de notre travail dont elles constituent une part importante.

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION ET EMPLOI DES SOLUTIONS DE SULFOCYANOGÈNE

Il semble que Liebig soit le premier qui ait essayé de préparer du sulfocyanogène en faisant passer un courant de chlore sur les sulfocyanates de mercure, de plomb ou de potassium à l'état sec, mais il n'obtint dans ces conditions que du trichlorure de cyanogène et du chlorure de soufre. Si l'on fait passer le chlore dans une solution aqueuse de sulfocyanate de potassium, il ne se forme qu'un mélange de composés non définis. Un peu plus tard Linnemann, puis Schneider, faisant réagir l'iode sur le sulfocyanate d'argent en suspension dans l'éther ordinaire, ne parvinrent pas à identifier le sulfocyanogène. C'est Söderbäck qui, en remplaçant l'éther ordinaire par l'éther absolu, réussit à l'obtenir en solution. La réaction est limitée et l'excès d'halogène doit être éliminé par agitation avec du mercure :

$$2I + 2SCN - Ag \rightarrow 2IAg + (SCN)_2.$$

C'est d'ailleurs à partir de cette solution que Söderbäck isola les cristaux dont il a déjà été question. Différentes méthodes ont été proposées depuis lors. Elles peuvent être rangées en deux groupes.

Méthodes par électrolyse.

Electrolyse à basse température de solutions concentrées de sulfocyanates alcalins ([19]) ([20]) ([21]), et en particulier de sulfocyanate d'ammonium.

Méthodes par voie chimique.

De nombreuses méthodes ont été décrites. C'est à l'action du brome sur le sulfocyanate de plomb qui se sont ralliés la plupart des

([19]) Kerstein et Hoffmann, *Ber. Chem. Ges.*, 1924, **57**, 491.
([20]) Neu, *Ber. Chem. Ges.*, 1939, **72**, 1505.
([21]) Melinkov, Sklyarenko et Cherkasova, *Gen. Chem. U. R. S. S.*, 1939, **9**, 1819 ; *C. A.*, 1940, **34**, 3699.
([22]) Voir aussi Jones et Fleck, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2018.

auteurs ([22]) ; nous avons nous-mêmes retenu cette technique en y apportant quelques modifications nécessitées par la nature même de nos recherches.

Description de la méthode

Choix du solvant. — Le choix du solvant en présence duquel est préparé le sulfocyanogène est assez délicat, car, en dehors de différents facteurs tels que lumière, température, concentration, présence d'eau, la stabilité des solutions est fonction de la nature des solvants. De toutes façons, il est indispensable d'opérer en milieu absolument anhydre. Pour les solvants neutres on procède à une déshydratation préalable par contact avec du sodium ou du chlorure de calcium selon les cas. L'acide acétique est distillé en présence d'anhydride acétique. Il faut, d'autre part, pouvoir préparer des solutions de sulfocyanogène concentrées et suffisamment stables, le temps de contact entre le réactif et le composé à étudier pouvant durer 24 heures. Nous avons déterminé le titre maximum qu'il soit possible d'atteindre avec différents solvants ainsi que sa variation avec le temps ([23]).

Si l'on cherche pour chaque solvant à préparer des solutions plus concentrées, on assiste à une polymérisation presque instantanée du sulfocyanogène se traduisant par l'apparition d'un abondant précipité rouge amorphe, le titre se trouvant spontanément ramené à 2N.

Solvants	Titre maximum	Titre au bout de	
		24 h	48 h
Acide acétique	2 N	2 N	2 N
Ether	2 »	2 »	2 »
Benzène	1,8 »	1,8 »	1,5 »
Chloroforme	1,4 »	1,3 »	0,5 »
Acétate d'éthyle	1,5 »	0,9 »	0,4 »
Tétrachlorure de cabone	0,5 »	0,2 »	0
Ether de pétrole	Réaction violente, polymérisation rapide.		

D'ailleurs, une baisse de titre avec le temps s'accompagne également d'une polymérisation plus ou moins intense. Ainsi tandis que le tétrachlorure de carbone et l'éther de pétrole sont à rejeter, l'éther, le benzène, le chloroforme et l'acétate d'éthyle permettent l'obtention de solutions assez concentrées, mais stables pour les deux premiers

([23]) Mesnard et Liermain, *Bull. Soc. Pharm.. Bordeaux*, 1952, 87.

seulement. Le benzène constitue le solvant de choix, il présente les mêmes avantages que l'acide acétique et, de plus, celui d'être neutre et volatil. Cette dernière propriété le rend préférable pour la préparation des dérivés sulfocyanés. C'est lui que nous avons utilisé dans toutes nos expériences.

Obtention de solutions de sulfocyanogène.

— Préparation du sulfocyanate de plomb. — Il est préparé par double décomposition, entre le nitrate de plomb et le sulfocyanate de potassium :

$$2SCN^- + Pb^{++} \rightarrow (SCN)_2Pb.$$

On mélange les deux sels en solution à raison de 170 g du premier pour 100 g du second ; le précipité obtenu est recueilli sur filtre sans pli, lavé, séché et conservé dans un exsiccateur en présence d'acide sulfurique.

— Préparation de la solution de sulfocyanogène. — Le sulfocyanogène est déplacé du sulfocyanate de plomb par action du brome :

$$Br_2 + (SCN)_2Pb \rightarrow Br_2Pb + (SCN)_2.$$

On introduit dans une fiole d'Erlenmeyer le sulfocyanate de plomb en excès, on ajoute le solvant et enfin la quantité de brome calculée d'après l'équation. On agite. La coloration due au brome disparaît rapidement ; cependant le liquide final est rarement incolore, mais le plus souvent jaune par suite d'une légère polymérisation du sulfocyanogène. On filtre et on complète au volume désiré. Le tableau suivant indique les quantités de sulfocyanate de plomb et de brome nécessaires en fonction du titre du réactif à obtenir.

Titre	$(SCN)_2Pb$ (en g)		Br_2 (en g)
	Théorique	Réel	
100 ml 0,5 N	8,07	10	4
— 0,66 »	10,7	13,3	5,3
— »	16,1	20	8
— 2 »	32,3	40	16

Dosage du sulfocyanogène. — Si le sulfocyanogène est déplacé de ses sels par le brome, il est lui-même capable de libérer quantitativement l'iode des iodures à l'exception des iodures d'argent et de mercure. Alors que la première de ses propriétés permet de le préparer facilement, la seconde rend très simple son dosage :

$$2I^- + (SCN)_2 \rightarrow 2SCN^- + I_2.$$

Une prise d'essai de la solution de sulfocyanogène est additionnée d'un excès d'une solution d'iodure de potassium à 10 p. 100 préparée en dissolvant 10 g de sel dans 10 cm³ d'eau environ et en complétant à 100 cm³ avec de l'alcool à 95°. L'iode libéré est alors titré au moyen de thiosulfate de sodium 0,1N.

Détermination des indices. — Nous préparons une solution benzénique de la substance de titre tel que le prélèvement soit de 1 cm³.

Cette méthode a l'avantage :

a) d'éviter une pesée pour chaque essai et par suite de permettre un très grand nombre de dosages pour la même substance ;

b) de diminuer l'erreur de pesée par suite du poids relativement élevé de la prise d'essai.

Dans un flacon à large ouverture de 150 cm³ environ, bouchant à l'émeri, on introduit 10 cm³ de la solution benzénique de sulfocyanogène puis 1 cm³ de la solution benzénique du composé à étudier. Dans un deuxième flacon nous procédons à un essai témoin sur le même volume de solution de sulfocyanogène auquel, pour plus de sécurité, nous ajoutons 1 cm³ de benzène. Au bout d'un temps variable suivant les cas, on ajoute dans chaque flacon 10 cm³ de la solution d'iodure de potassium et titre l'iode ainsi libéré. Soient p le poids de la substance, N le nombre de centimètres cubes de $S_2O_3Na_2$ 0,1N trouvé dans le témoin, n le nombre de centimètres cubes trouvé dans l'essai de la substance, $\frac{N - n \times 1{,}27}{p}$ représente l'indice de sulfocyanogène exprimé en grammes d'iode pour 100 g de composé. Il ne s'agit pas, en effet, dans la pratique, de la quantité de sulfocyanogène utilisée. On transpose, conventionnellement, les résultats en iode.

TROISIÈME PARTIE

ACTION DU SULFOCYANOGÈNE SUR LES CARBURES ACETYLÉNIQUES

Chapitre premier

Indices de sulfocyanogène.

Le mécanisme de la fixation du sulfocyanogène est le même en série acétylénique qu'en série éthylénique. Il résulte de la polarité de la triple liaison et de l'ionisation de la molécule de sulfocyanogène en un ion SCN^+ et en un ion SCN^- par suite de la rupture d'un octet

d'un seul atome de soufre. Nous admettons dès maintenant, comme le montrent nos résultats exposés ultérieurement, que la triple liaison n'est pas totalement saturée :

$$NCS-SCN \rightarrow (SCN)^+ + (SCN)^-$$
$$R-C\equiv C-H \rightarrow RC^+ = C-H^-$$
$$(SCN)^+ + (SCN)^- + RC^+ = C-H^- \rightarrow R-\underset{\underset{SCN}{|}}{C} - \underset{\underset{SCN}{|}}{CH}$$

Nous envisagerons d'abord la fixation du sulfocyanogène par l'acétylène lui-même et différents carbures acétyléniques, puis l'influence des substituants et des groupements fonctionnels sur la réaction. Nous avons d'autre part étudié la substitution possible du sulfocyanogène sur un carbone triplement lié en le faisant réagir sur un dérivé métallique ou organométallique. Tous nos essais ont été effectués avec une solution de sulfocyanogène 2/3N.

I. — Acétylène. — On ne peut songer à déterminer l'indice de sulfocyanogène de l'acétylène, du fait de l'état physique de ce composé. On doit se borner à la préparation du dérivé sulfocyané qui sera envisagé au chapitre II. Par contre l'étude des homologues supérieurs est parfaitement réalisable, en série grasse et en série aromatique.

II. — Carbures acétyléniques aliphatiques ([24]). — Nous n'avons étudié que l'heptyne et l'octyne.

a) *Heptyne.* C_7H_{12}. Préparée selon Bourguel ([25]) :

$$Eb_n = 102^\circ ; \quad d_{19} = 0{,}750 ; \quad n_D^{19} = 1{,}418.$$

Indice trouvé : 257 ; calculé : 264,5.

b) *Octyne.* C_8H_{14}. Préparée selon Bourguel ([26]) :

$$Eb_n = 126^\circ ; \quad d_{19} = 0{,}760 ; \quad n_D^{19} = 1{,}424.$$

Indice trouvé : 220 ; calculé : 230,9.

Pour ces deux carbures, la fixation du sulfocyanogène est totale au bout d'une heure.

III. — Carbures acétyléniques aromatiques. — Carbures étudiés : phényl-éthyne, phényl-1 propyne-1, phényl-1 propyne-2, phényl-1 butyne-1, phényl-1 butyne 3.

a) *Phényl-éthyne ou phénylacétylène.* C_8H_6. Préparé selon Bourguel ([27]) :

$$Eb_n = 142^\circ\text{-}143^\circ ; \quad d_{20} = 0{,}930 ; \quad n_D^{20} = 1{,}548.$$

([24]) Mesnard, R. Golse et Liermain, *Bull. Soc. Pharm. Marseille*, 1952, 48.
([25]) Bourguel, *Ann. Chimie*, 1925 [20], **3**, 223, 229.
([26]) Bourguel, *Ann. Chimie*, 382.
([27]) Bourguel, *Ann. Chimie*, 1925 [10], **3**, 225.

b) *Phényl-1 propyne-1*. C_9H_8. Préparé selon Nef [28] :

$$Eb_n = 181^\circ\text{-}182^\circ.$$

c) *Phényl-1 propyne-2*. C_9H_8. Préparé selon Bourguel [25] :

$$Eb_9 = 59^\circ5\text{-}60^\circ ; \quad d_{20} = 0{,}888 ; \quad n_D = 1{,}502.$$

d) *Phényl-1 butyne-1*. $C_{10}H_{10}$. Préparé selon Truchet [29] :

$$Eb_n = 201^\circ\text{-}203^\circ ; \quad d_{20} = 0{,}923.$$

e) *Phényl-1 butyne-3*. $C_{10}H_{10}$ préparé selon Bert, Dorier et Lamy [30] :

$$Eb_{18} = 83^\circ ; \quad d_4^0 = 0{,}928 ; \quad n_D^{14} = 1{,}518.$$

Les indices sont les suivants :

	Indices Trouvés	Indices Calculés
	—	—
Phényl-éthyne C_8H_6	241 (1/2 h)	249
Phényl-1 propyne-1 C_9H_8 . . .	209 (1 h)	218,9
Phényl-1 propyne-2 C_9H_8 . . .	208 (1 h)	218,9
Phényl-1 butyne-1 $C_{10}H_{10}$ . . .	186 (1 h)	195,3
Phényl-1 butyne-3 $C_{10}H_{10}$ . . .	185 (1 h)	195,3

Les carbures acétyléniques fixent donc facilement une molécule de sulfocyanogène sur leur triple liaison.

Chapitre II

Préparation des dérivés sulfocyanés des carbures acétyléniques.

Nous avons cherché à préparer les dérivés disulfocyanés des composés acétyléniques que nous avons mis en expériences. Nous avons isolé les dérivés de l'acétylène, du phénylacétylène et du diphénylacétylène déjà décrits par Söderbäck.

Acétylène. — Kaufman faisant passer un courant d'acétylène dans une solution contenant à la fois de l'iode et du sulfocyanogène obtint une huile jaune se décomposant rapidement avec dégagement d'iode et qu'il est impossible de distiller même sous une pression réduite. Après reprise à la ligroïne il réussit à isoler sans l'identifier une substance cristallisée, F : 80°. Söderbäck opéra à 0°, à la lumière et en présence de sulfocyanogène seul, en solution benzénique. Il obtint ainsi deux composés, l'un cristallisé F = 97°-98°5, l'autre liquide $d = 1{,}3$. Il est possible de passer de l'un à l'autre par expo-

(28) Nef, *Lieb. Ann.*, 1899, **310**, 333.
(29) Truchet, *Ann. Chim.*, 1931 [10], **16**, 327.
(30) Bert, Dorier et Lamy, *C. R.*, 1925, **181**, 555.

sition à la lumière de leur solution benzénique saturée en sulfocyanogène. Il s'établit un équilibre en sorte que, à partir d'un des composés, on obtient un mélange des deux. L'analyse montra qu'il s'agissait dans les deux cas d'un dérivé disulfocyané, c'est-à-dire d'un disulfocyanoéthylène. Se basant sur le fait que le dérivé diiodé de l'éthylène se présente sous deux formes isomères, l'une cis, liquide, l'autre trans, solide, il conclut que le dérivé cristallisé est un dérivé trans, tandis que le composé liquide est un composé cis. Nous avons nous-même procédé de la façon suivante, en utilisant l'acétylène comprimé livré par le commerce. Nous l'avons purifié par barbotages successifs dans quatre solutions : solution concentrée d'hydrosulfite de sodium ; solution sulfochromique (chromate de potassium : 10 g ; acide sulfurique : 10 cm^3, eau, q. s. p. 100 cm^3) ; solution nitrique de nitrate de cuivre ($(NO_3)_2Cu$: 10 g ; NO_3H : 10 cm^3 ; eau, q. s. p. : 100 cm^3) ; puis nous l'avons desséché par passage sur chlorure de calcium fondu. Le gaz vient alors barboter dans trois flacons de Durand reliés entre eux et contenant chacun 100 cm^3 environ d'une solution benzénique de sulfocyanogène 2/3N. Les expériences sont conduites à la température ordinaire et à l'abri de la lumière. Pour cela les flacons de Durand sont soigneusement enveloppés dans du papier noir. Nous avons maintenu un courant lent (environ une bulle par seconde) pendant 5 heures. Les solutions benzéniques sont alors rassemblées. On laisse évaporer le solvant spontanément. Il reste comme résidu une masse rouge contenant évidemment du sulfocyanogène polymérisé. On reprend par le benzène, filtre, évapore à nouveau. Il reste des cristaux jaunes que l'on reprend par l'eau bouillante. Par refroidissement il apparaît un composé cristallisé blanc, $F = 97°$. Le soufre a été dosé suivant la technique de Mesnard (*loc. cit.*). Une prise d'essai comprise entre 0,10 g et 0.30 g est dissoute à l'ébullition, dans un ballon à large ouverture, dans 10 cm^3 d'acide azotique concentré en présence de 1 g de nitrate de potassium. On laisse refroidir et laisse en contact pendant 12 heures. Le ballon est alors recouvert d'un entonnoir et on chauffe pendant 2 heures. On évapore l'acide, on en ajoute encore 10 cm^3, évapore à nouveau. On dissout le résidu dans de l'eau distillée, alcalinisée avec de l'ammoniaque, puis acidifie avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; le sulfate de potassium qui a pris naissance est précipité à l'état de sulfate de baryum par addition d'une solution de chlorure de baryum à 10 p. 100. 1 g de sulfate de baryum correspond à 0,24899 g de sulfocyanogène. 0,15 g de composé analysé a donné 0,493 g de sulfate. D'où, S p. 100 calculé pour le disulfocyanoéthylène, $C_4H_2N_2S_2$: 45,10 ; trouvé = 45,20. Il s'agit donc du trans disulfocyanoacétylène de Söderbäck. Nous n'avons pas observé dans ces conditions de composé huileux.

$$HC \equiv CH + (SCN)_2 \rightarrow NCS - HC = CH - SCN.$$

Par conséquent pour l'acétylène, comme pour l'ensemble des acétyléniques, la fixation du sulfocyanogène ne va pas au delà d'une molécule pour une triple liaison.

II. — Phénylacétylène. — Par mélange de solutions benzéniques de sulfocyanogène et de phénylacétylène nous avons obtenu après évaporation du solvant un résidu cristallisé mélangé à du sulfocyanogène polymérisé. Nous avons repris par l'éther, évaporé à nouveau. Les cristaux sont finalement dissous dans l'alcool à 60° à chaud. Par refroidissement on obtient des aiguilles blanches de disulfocyanoéthylène, F = 67°-68°. L'analyse a donné 0,3175 g de sulfate de baryum pour 0,15 g de substance. D'où S p. 100 calculé pour le disulfocyanophényléthylène, $C_{10}H_6N_2S_2$: 29,29 ; trouvé : 29,02. Nos résultats sont en accord avec ceux de Söderbäck qui, comme nous, n'a obtenu qu'un composé. Traités comme il a été indiqué pour l'acétylène, c'est-à-dire exposés à la lumière après dissolution dans une solution benzénique de sulfocyanogène, les cristaux se transforment partiellement en une huile visqueuse, que Söderbäck considère comme un dérivé cis, tandis que les cristaux représentent le dérivé trans. Le même auteur a également isolé le disulfocyanodiphényléthylène à partir du diphénylacétylène ou tolane. Il se présente sous forme de prismes incolores, F = 194°-195°.

Chapitre III

Essai de substitution du sulfocyanogène dans les carbures acétyléniques.

Les carbures acétyléniques vrais se différencient des carbures éthyléniques par la présence d'un hydrogène mobile substituable par un métal (sodium par exemple) et susceptible de réagir sur un organomagnésien. Nous avons recherché si le sulfocyanogène est capable, comme les halogènes, de réagir sur eux pour donner un dérivé sulfocyané monosubstitué ayant conservé la triple liaison :

$$R - C \equiv C - SCN.$$

Nous avons pris pour exemple le phénylacétylène.

Action du sulfocyanogène sur le phénylacétylène sodé. — Nous avons traité 15 g de phénylacétylène par du sodium pulvérulent en quantité équimoléculaire, puis nous avons ajouté un excès de solution benzénique de sulfocyanogène de titre voisin de 2/3N, soit environ 500 cm^3. Le mélange prend instantanément une teinte jaune brunâtre. Nous avons prélevé une partie de la fraction insoluble qui a été lavée au benzène puis à l'éther dans le but d'enlever toute trace

de sulfocyanogène, puis reprise par l'eau. La solution aqueuse filtrée abandonne par évaporation un résidu minéral donnant les réactions de l'ion SCN^- et de l'ion Na^+. Nous avons alors ajouté 100 ml d'eau environ dans le ballon où a été effectuée la réaction. La couche aqueuse est éliminée, le solvant abandonné à l'évaporation spontanée. Il reste une huile et un résidu solide dont la coloration fait penser à du sulfocyanogène polymérisé. On le reprend par l'éther qui laisse effectivement un composé insoluble. On obtient après évaporation de l'éther une huile brunâtre que nous avons distillée sous 2 mm. Entre 80° et 90° nous avons recueilli 1 g environ d'une huile légèrement jaune, dont l'indice de réfraction varie rapidement avec le temps et ne peut être pris comme critère de pureté. Considérant la formation de sulfocyanate de sodium, nous avons supposé que ce composé était constitué soit par du monosulfocyanophénylacétylène, soit par du trisulfocyanoéthylène, soit par un mélange des deux. Seul le dosage du soufre pouvait nous apporter les précisions utiles. Or, contrairement à ce que nous attendions, le composé obtenu *ne contient pas de soufre.*

Action du sulfocyanogène sur le phényléthynyl magnésium. — Nous avons fait agir le phénylacétylène sur le bromure d'éthylmagnésium. Au magnésien ainsi obtenu en solution éthérée nous avons ajouté la solution benzénique de sulfocyanogène. Il est apparu immédiatement une coloration identique à celle du précédent essai, et il s'est formé un précipité dont nous avons prélevé une petite quantité en vue de son identification. Il s'est révélé comme entièrement soluble dans l'eau et la solution nous a fourni les réactions de l'ion SCN^- et de l'ion Mg^{2+}. Après un repos de 12 heures nous avons traité le contenu du ballon exactement comme il vient d'être indiqué ; nous avons finalement recueilli une huile rappelant la première et dans laquelle la recherche du soufre a été encore négative, ce qui *élimine la possibilité* des deux réactions suivantes :

$$C_6H_5-C\equiv C-MgBr + (SCN)_2 \rightarrow C_6H_5-C\equiv C-SCN + 1/2(SCN)_2Mg + 1/2Br_2Mg$$

$$C_6H_5-C\equiv C-MgBr + 2(SCN)_2 \rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{SCN}{|}}{C}=\underset{\underset{SCN}{|}}{C}-C-SCN + 1/2(SCN)_2Mg + 1/2Br_2Mg.$$

La similitude des résultats obtenus avec le phénylacétylène sodé et le bromure de phényléthynylmagnésium : formation de sulfocyanate métallique, absence de dérivé sulfocyané, tendrait à faire admettre que la réaction se traduit par la fusion de deux molécules de phénylacétylène avec formation de diphényl-1.4 butadiyne. Or ce composé a été préparé par différents auteurs et en particulier par Grignard et Tcheoufaki ([31]), qui ont fait agir l'iode sur le magnésien que nous

([31]) Grignard et Tcheoufaki, *C. R.*, 1929, **188**, 357.

avons nous-même utilisé. Il se présente sous forme d'aiguilles dont le point de fusion varie entre 86° et 88° selon les auteurs, et ne correspond pas au composé huileux que nous avons obtenu. Toutefois il est difficile d'imaginer une réaction autre que :

$$2C_6H_5 - C \equiv C - MgBr + (SCN)_2 \rightarrow C_6H_5 - C \equiv C - C \equiv C - C_6H_5 + (SCN)_2Mg + Br_2Mg.$$

Mais il est possible que le composé diacétylénique qui a vraisemblablement pris naissance subisse au fur et à mesure de sa formation une polymérisation ou une dégradation, auquel cas le composé huileux que nous avons recueilli ne serait qu'un mélange plus ou moins complexe. Ce qu'il faut retenir, c'est que le sulfocyanogène *ne se substitue pas à l'hydrogène mobile* du phénylacétylène.

QUATRIÈME PARTIE

ACTION DU SULFOCYANOGÈNE SUR LES DÉRIVÉS FONCTIONNELS ACÉTYLÉNIQUES [32]

Chapitre premier

Alcools acétyléniques.

Nous avons déterminé l'indice de sulfocyanogène de quelques alcools acétyléniques primaires et secondaires, gras et aromatiques.

I. — Série grasse. — Alcool propargylique et butyne-1 ol-3 :

a) *Propynol ou alcool propargylique.* C_3H_4O ; préparé selon Bruhl [33] :

$$Eb_n = 114°\text{-}115° ; \quad d_4^{20} = 0{,}9715 ; \quad n_D^{20} = 1{,}43064.$$

b) *Butyne-1 ol-3 ou méthyléthynylcarbinol.* C_4H_6O ; préparé selon Lespieau [34] :

$$Eb_n = 107°\text{-}109°.$$

II. — Série aromatique. — Phényl-1 propyne-1 ol-3 ; phényl-1 butyne-1 ol-4 ; phényl-1 butyne-1 ol-3 ; phényl-1 butyne-3 ol-1 :

---

[32] Mesnard, R. Golse et Liermain, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **18**, 250 ; R. Golse et Liermain, *Bull. bimensuel Soc. Chim.*, 1953, n° 94.

[33] Bruhl, *Lieb. Ann.*, 1880, **200**, 193.

[34] Lespieau, *C. R.*, 1910, **150**, 114.

a) *Phényl-1 propyne-1 ol-3.* C_9H_8O ; préparé selon Moureu et Desmots ([35]) :

$$Eb_{16} = 139^\circ ; \qquad d = 1{,}0811.$$

b) *Phényl-1 butyne-1 ol-4.* $C_{10}H_{10}O$; préparé selon Faucounau ([36]) :

$$Eb_{16} = 147^\circ ; \qquad d_4^{18} = 1{,}0764 ; \qquad n_D = 1{,}573.$$

c) *Phényl-1 butyne-1 ol-3.* $C_{10}H_{10}O$; préparé selon Moureu ([37]) :

$$Eb_9 = 123^\circ\text{-}125^\circ ; \qquad d = 1{,}402.$$

d) *Phényl-1 butyne-3 ol-1.* $C_{10}H_{10}O$; préparé selon Henbest, Jones et Walls ([38]) :

$$Eb_{0,4} = 72^\circ ; \qquad d_{15}^{20} = 1{,}049 ; \qquad n_D^{20} = 1{,}5482.$$

Voici quels sont les indices :

	Indices Trouvés	Indices Calculés
Alcool propargylique C_3H_4O	444 (3 h)	453,5
Butyne-1 ol-3 C_4H_6O	353 (5 h)	365,7
Phényl-1 propyne-1 ol-3 C_9H_8O	184 (1 h)	192,4
Phényl-1 butyne-1 ol-4 $C_{10}H_{10}O$. . . .	164 (1 h)	173,9
Phényl-1 butyne-1 ol-3 $C_{10}H_{10}O$. . . .	163 (1 h)	173,9
Phényl-1 butyne-3 ol-1 $C_{10}H_{10}O$ . . .	164 (6 h)	173,9

Cette étude nous montre que la fonction alcool exerce une action légèrement retardatrice lorsqu'elle est introduite dans des carbures acétyléniques vrais, gras ou aromatiques ; par contre lorsque l'hydroxyle se trouve dans un carbure substitué aromatique, son influence devient nulle. De toutes façons, les alcools acétyléniques fixent le sulfocyanogène comme les carbures, mais pour donner — bien entendu — des alcools disulfocyanés éthyléniques.

Chapitre II

Dérivés carbonylés acétyléniques ([39]).

Nos recherches ont porté sur les fonctions aldéhyde, cétone, acide, ester, auxquelles nous avons ajouté la fonction acétal ; bien que non carbonylée, il n'est guère possible de la dissocier de la fonction aldéhyde.

([35]) Moureu et Desmots, *C. R.*, 1901, **132**, 1224 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1902 [3], **27**, 365.
([36]) Faucounau, *C. R.*, 1934, **199**, 605, 606.
([37]) Moureu, *Bull. Soc. chim.*, 1905, **33**, 155.
([38]) Henbest, Jones et Walls, *J. Chem. Soc. London*, 1949, 2696.
([39]) Mesnard, Romain et Liermain, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 166.

I. — Fonction aldéhyde (et acétal).

Phénylpropynal ou aldéhyde phénylpropiolique. C_9H_6O ; préparé selon Moureu et Delange ([40]) :

$$Eb_{28} = 127^0\text{-}128^0 ; \qquad d = 1{,}0791.$$

Indice trouvé : 187 (5 h). Calculé : 195,3.

Diéthoxy-3-3 phényl-1 propyne-1 (Acétal éthylique de l'aldéhyde phénylpropiolique). $C_{13}H_{16}O_2$; préparé selon Moureu et Delange ([41]).

(La technique utilisée conduit d'abord à l'acétal, que l'on transforme en aldéhyde par ébullition en milieu acide) :

$$Eb_{14} = 144^0\text{-}145^0 ; \qquad d_0^{14} = 0{,}995 ; \qquad n_D^{14} = 1{,}521.$$

Indice trouvé : 118 (1 h). Calculé : 124,4.

La fonction aldéhyde ralentit donc, dans l'exemple choisi, la fixation du sulfocyanogène, qui est normale pour l'acétal (où le carbonyle n'existe plus).

II. Fonction cétone.

a) *Phényl-1 butyne-1 one-3.* $C_{10}H_8O$; préparée selon André ([42]) :

$$Eb_{12} = 122^0\text{-}124^0 ; \qquad d_{23} = 1{,}5728 ; \qquad n_D^{23} = 1{,}024.$$

Indice trouvé 170 (1 h). Calculé : 176,3.

b) *Phényl-1 butyne-3 one-1.* $C_{10}H_8O$.

Cette cétone, non signalée, à notre connaissance, a été obtenue par nous par oxydation sulfochromique du phényl-1 butyne-3 ol-1. A 19 g d'alcool dilué avec 25 cm³ d'acétone et refroidi, on ajoute goutte à goutte 8,75 g d'acide chromique en solution aqueuse concentrée. On reprend par l'eau, extrait par l'éther, lave avec une solution de carbonate acide de sodium, sèche et distille. On obtient ainsi une cétone cristallisée, $F = 82^0$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 82,84 ; H, 5,65. — Cal. : C, 83,33 ; H, 5,55 (*).

Indice trouvé : 169 (2 h). Calculé : 176,3.

Il résulte que la fonction cétone ne s'oppose pas à la fixation du sulfocyanogène par la triple liaison.

III. — Fonction acide. — Acides étudiés : octynoïque, nonynoïque, phénylpropynoïque, phényl-1 pentyne-3 oïque.

a) *Acide octynoïque.* $C_8H_{12}O_2$; préparé selon Moureu et Delange ([43]) :

$$F = +5^0 ; \qquad Eb_{20} = 149^0\text{-}149^05 ; \qquad d_{18} = 0{,}9677.$$

([40]) Moureu et Delange, *C. R.*, 1904, **138**, 1341.

([41]) Moureu et Delange, *C. R.*, 1901, **133**, 106.

([42]) André, *C. R.*, 1910, **151**, 76.

([43]) Moureu et Delange, *C. R.*, 1901, **132**, 998 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1903 [3], **29**, 655.

(*) L'analyse élémentaire a été effectuée au laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure. Nous remercions M. Dulou d'avoir bien voulu s'en charger.

b) *Acide nonynoïque.* $C_9H_{14}O_2$; préparé d'après les mêmes auteurs :

$$F = +10^{\circ}. \qquad Eb_{18} = 154^{\circ}\text{-}156^{\circ}; \qquad d = 0{,}9644.$$

c) *Acide phénylpropynoïque ou phénylpropiolique.* $C_9H_6O_2$; préparé selon Glaser ([44]) :

$$F = +136^{\circ}.$$

d) *Acide phényl-1 pentyne-3 oïque.* $C_{11}H_{10}O_2$. — Nous l'avons préparé suivant une technique analogue au précédent.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Indices	
	Trouvés	Calculés
	—	—
Acide octynoïque $C_8H_{12}O_2$	0	181,4
Acide nonynoïque $C_9H_{14}O_2$	0	164,9
Acide phénylpropiolique $C_9H_6O_2$ . . .	165 (2 h)	173,9
Acide phényl-1 pentyne-3 oïque $C_{11}H_{10}O_2$.	0	171,6

IV. — Fonction ester. — Nous avons envisagé deux esters acétyléniques, préparés selon Moureu et Delange ([43]) :

a) *Octynoate de méthyle.* $C_9H_{14}O_2$:

$$Eb_{20} = 107^{\circ}; \qquad d = 0{,}9524.$$

Indice trouvé 156 (6 h). Calculé : 164,9.

b) *Nonynoate de méthyle.* $C_{10}H_{16}O_2$:

$$Eb_{19} = 122^{\circ}; \qquad d = 0{,}9338.$$

Indice trouvé 144 (6 h). Calculé : 151,1.

Les esters, au contraire des acides, fixent normalement le sulfocyanogène, malgré une influence retardatrice indiscutable.

Chapitre III

Dérivés halogénés acétyléniques.

Nous avons préparé les dérivés halogénés, chlorés et bromés, des alcools acétyléniques précédemment étudiés :

a) *Chloro-3 propyne-1.* C_3H_3Cl ; préparé selon Henry ([45]) :

$$Eb_n = 65^{\circ}; \qquad d_5 = 1{,}0454.$$

b) *Bromo-3 propyne-1.* C_3H_3Br ; préparé selon Henry ([46]) :

$$Eb_n = 88^{\circ}\text{-}90^{\circ}; \qquad d_{20}^{20} = 1{,}52.$$

([44]) Glaser, *Lieb. Ann.*, 1870, **154**, 140.
([45]) Henry, *Ber. Chem. Ges.*, 1875, **8**, 398.
([46]) Henry, 1873, **6**, 728.

c) *Chloro-3 phényl-1 propyne-1.* C_9H_7Cl ; préparé selon Murray ([47]) :

$$Eb_7 = 99^\circ ; \quad d_{20}^{20} = 1,112 ; \quad n = 1,5834.$$

d) *Bromo-3 phényl-1 propyne-1.* C_9H_7Br ; préparé selon Tchao Yin Lai ([48]) :

$$Eb_6 = 107^\circ\text{-}108^\circ ; \quad d_4^{19} = 1,413 ; \quad n_D^{09} = 1,625.$$

e) *Chloro-4 phényl-1 butyne-1.* $C_{10}H_9Cl$; préparé selon Faucounau (*loc. cit.*) :

$$Eb_{22} = 134^\circ\text{-}135^\circ ; \quad d_{19} = 1,089 ; \quad n_D = 1,570.$$

f) *Bromo-4 phényl-1 butyne-1.* $C_{10}H_9Br$; préparé selon Quelet et R. Golse ([49]) :

$$Eb_{18} = 145^\circ ; \quad d_4^{20} = 1,364 ; \quad n_D^{20} = 1,5951.$$

g) *Chloro-3 phényl-1 butyne-1.* $C_{10}H_9Br$. Ce composé n'a pas été mentionné dans la littérature. Nous l'avons obtenu, comme d'ailleurs les précédents, par action du chlorure de thionyle sur l'alcool correspondant. C'est un liquide incolore.

$$Eb_{16} = 116^\circ ; \quad d_4^{20} = 1,063 ; \quad n_D^{21} = 1,5628.$$

h) *Bromo-3 phényl-1 butyne-1.* $C_{10}H_9Br$; préparé selon Quelet et R. Golse ([49]) :

$$Eb_n = 132^\circ\text{-}133^\circ ; \quad d_4^{20} = 1,329 ; \quad n_D^{20} = 1,6050.$$

i) *Chloro-1 phényl-1 butyne-3.* $C_{10}H_9Cl$; préparé selon R. Golse et Gavarret ([50]) :

$$Eb_2 = 75^\circ ; \quad d_4^{20} = 1,097 ; \quad n_D^{20} = 1,5555.$$

j) *Bromo-1 phényl-1 butyne-3.* $C_{10}H_9Br$ (même préparation) :

$$Eb_2 = 95^\circ ; \quad d_4^{20} = 1,352 ; \quad n_D^{20} = 1,5747.$$

Les indices de sulfocyanogène sont les suivants :

	Indices Trouvés	Indices Calculés
	—	—
Chloro-3 propyne-1 C_3H_3Cl	245 (24 h)	340,9
Bromo-3 propyne-1 C_3H_3Br	0	213,4
Chloro-3 phényl-1 propyne-1 C_9H_7Cl. . .	159 (1 h)	168,7
Bromo-3 phényl-1 propyne-1 C_9H_7Br . .	121 (1 h)	130,2
Chloro-4 phényl-1 butyne-1 $C_{10}H_9Cl$ . .	149 (1 h)	154,4
Bromo-4 phényl-1 butyne-1 $C_{10}H_9Br$ . .	112 (1 h)	121,5
Chloro-3 phényl-1 butyne-1 $C_{10}H_9Cl$ . .	145 (2 h)	154,4
Bromo-3 phényl-1 butyne-1 $C_{10}H_9Br$ . .	42 (24 h)	121,5
Chloro-1 phényl-1 butyne-3 $C_{10}H_9Cl$ . .	145 (1 h)	154,4
Bromo-1 phényl-1 butyne-3 $C_{10}H_9Br$ . .	112 (1 h)	121,5

([47]) Murray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **60**, 2662.
([48]) Tchao Yin Lai, *Bull. Soc. Chim.*, 1933 [4], **53**, 1536.
([49]) Quelet et R. Golse, *C. R.*, 1947, **224**, 663.
([50]) R. Golse et Gavarret, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 218.

En série grasse le brome empêche la fixation du sulfocyanogène par la triple liaison, tandis que le chlore n'exerce qu'une action partielle. En série aromatique, les dérivés chlorés réagissent correctement ; le brome est inhibiteur dans certains cas seulement.

Chapitre IV

Influence de la concentration des solutions de sulfocyanogène sur sa fixation par la triple liaison.

Dans toutes nos expériences nous avons toujours opéré avec une solution de sulfocyanogène 2/3N ; nous nous sommes demandé si des concentrations supérieures permettraient de pousser plus loin l'addition et d'obtenir un composé saturé tétrasulfocyané, 2SCN se trouvant fixé sur le même carbone :

$$R - C \equiv C - R \rightarrow R - C(SCN)_2 - C(SCN)_2 - R.$$

Dans ce but, nous avons fait réagir une solution 2N (nous savons que ce titre ne peut être dépassé). Les indices obtenus *sont exactement les mêmes* que ceux qui ont été indiqués tout au long de ce travail. Il n'est donc pas possible de fixer plus d'une molécule de sulfocyanogène sur une triple liaison.

Chapitre V

Essai de préparation de composés sulfocyanés.

Si l'on met à part les carbures, il est pratiquement impossible d'isoler les dérivés disulfocyanés éthyléniques à partir des acétyléniques correspondants.

a) Le faible rendement de la préparation des acétyléniques ne permet généralement pas d'obtenir assez de substance pour disposer de la quantité de dérivés sulfocyanés nécessaire à une étude correcte.

b) Dans les cas les plus favorables le résidu obtenu après évaporation du solvant et purifié, est, le plus souvent, constitué par une huile jaune que l'on ne peut distiller même sous pression réduite par suite de sa facile dégradation.

c) Avec l'alcool propargylique nous avons observé la formation de petits cristaux jaunâtres, mais qui se transforment, avant que l'on ait eu le temps de les purifier, en une masse amorphe rougeâtre faisant penser à un polymère.

CINQUIÈME PARTIE

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Les résultats qui viennent d'être exposés appellent quelques commentaires. Ils permettent tout d'abord de comparer l'action du sulfocyanogène à celle des halogènes en série acétylénique et, de plus, d'établir un parallèle entre le comportement des éthyléniques et celui des acétyléniques vis-à-vis du pseudo-halogène. Il y a lieu de plus de rechercher une explication de l'influence des fonctions et des substituants à la lumière des théories modernes.

Chapitre premier

Action comparée des halogènes et du sulfocyanogène sur les acétyléniques.

Les halogènes peuvent donner avec les acétyléniques des réactions d'addition ou de substitution.

Réactions d'addition. — Berthelot ([51]), le premier, observa la fixation du chlore sur l'acétylène. La réaction fut étendue aux autres acétyléniques ; elle se passe en deux temps :

1) $$R - C \equiv C - R' + X_2 \rightarrow R - CX = CX - R'$$
2) $$R - CX = CX - R' + X_2 \rightarrow R - CX_2 - CX_2 - R'.$$

Selon la nature des halogènes, les conditions expérimentales, la nature des radicaux R et R', on obtient directement le dérivé tétrahalogéné ou on s'arrête au dérivé dihalogéné.

Influence de la nature de l'halogène. — *Chlore.* — Les deux réactions étant en général concomitantes, l'industrie préfère préparer d'abord le dérivé tétrahalogéné et passer ensuite au dérivé dihalogéné. Cependant l'emploi de porteurs d'halogènes permet de régler plus aisément la fixation sur la triple liaison. Sabaneyeff ([52]), par l'emploi du chlorure d'iode en solution aqueuse, a pu préparer le dichloréthylène. Mouneyrat ([53]), utilisant le chlorure d'aluminium, a obtenu successivement le dichloréthylène, puis le tétrachloréthane. Enfin Berthelot et Jungfleisch ([54]) ont montré que l'acétylène et le pentachlorure d'antimoine

([51]) Berthelot, *Ann. Chim.*, 1863 [3], **67**, 54, 70.
([52]) Sabaneyeff, *Lieb. Ann.*, 1883, **216**, 264.
([53]) Mouneyrat, *Bull. Soc. Chim.*, 1898 [3], **19**, 450.
([54]) Berthelot et Jungfleisch, *C. R.*, 1869, **69**, 542.

donnent une combinaison équimoléculaire, qui, chauffée, se décompose en dichloréthylène et trichlorure d'antimoine. Si l'on opère dans un courant de chlore, la fixation est plus poussée et on arrive au tétrachloréthane symétrique.

Brome et iode. — Il est facile de préparer un dérivé dibromé et de passer ensuite aisément au dérivé tétrabromé. D'autre part Berthelot obtint un dérivé diiodé. Jusqu'ici il a été impossible de fixer quatre atomes d'iode sur la triple liaison. Dans tous les cas, les dérivés halogénés peuvent exister sous deux formes isomères, cis et trans, dont beaucoup ont pu être isolées.

Influence des substituants sur la fixation des halogènes. — On ne peut énoncer une règle générale relative à l'influence de la nature des substituants sur la fixation des halogènes par la triple liaison, question d'ailleurs peu étudiée. La littérature ne mentionne que les deux cas suivants : *a*) si $R = R' = C_6H_5$ (tolane), on obtient le dérivé tétrachloré, mais il semble que l'on ne puisse fixer que deux atomes d'iode ou deux atomes de brome. *b*) si une fonction acide est immédiatement voisine de la triple liaison, celle-ci ne fixe que deux atomes de brome ou d'iode. Par contre, si elle est éloignée, la fixation de quatre atomes de chlore peut être réalisée.

Réactions de substitution. — Les dérivés halogénés substitués résultent, *a priori*, de l'action des halogènes sur les carbures ou leurs dérivés métalliques. Or l'expérience montre que seul l'iode peut dans ces conditions réagir facilement sur ces derniers, plus difficilement sur les carbures, la réaction devant être effectuée dans ce dernier cas à la température de — 34° :

$$R - C \equiv CH + 2I \rightarrow R - C \equiv C - I + IH$$

Le chlore et le brome conduisent à un mélange de dérivés d'addition et de substitution ; ces derniers sont préparés par d'autres méthodes (action des hypohalogénures alcalins, des halogénures de cyanogène, des halogénures de benzène-sulfonyle). En résumé, si nous comparons ces résultats à ceux que nous avons obtenus à partir du sulfocyanogène nous voyons que :

a) Pour les dérivés d'addition le sulfocyanogène se comporte en série acétylénique exactement comme l'iode. Dans les deux cas on obtient des dérivés disubstitués éthyléniques. Il se différencie du brome et du chlore, qui donnent avec plus ou moins de facilité des dérivés tétrasubstitués.

b) A l'inverse des halogènes, le sulfocyanogène est incapable de se substituer à l'hydrogène mobile des carbures acétyléniques vrais, avec lesquels cependant il réagit sans que le processus réactionnel puisse être précisé.

Chapitre II

Fixation du sulfocyanogène en série éthylénique et en série acétylénique.

Considérant les travaux déjà effectués relatifs à la série éthylénique, nous sommes maintenant en mesure de comparer l'action du sulfocyanogène sur les composés à double liaison et sur les composés acétyléniques.

1°) Carbures.

a) *Ethylène et acétylène.* — Les deux carbures fixent une molécule de sulfocyanogène. L'éthylène conduit au disulfocyano-éthane, l'acétylène au disulfocyano-éthylène.

b) *Autres carbures.* — Ils se comportent de même ; mais la fixation est généralement plus lente pour les éthyléniques.

2°) Dérivés fonctionnels.

a) *Alcools.* — La fixation du sulfocyanogène est plus complète et plus rapide pour les alcools acétyléniques que pour les alcools éthyléniques.

b) *Aldéhydes.* — Tandis que la fonction aldéhyde est inhibitrice en série éthylénique, elle est seulement retardatrice en série acétylénique.

c) *Cétones.* — La fonction cétone est sans grande influence dans les deux séries. Cependant la vitesse est plus élevée pour les cétones à triple liaison.

d) *Acides.* — Lorsque la fonction acide est proche de la double liaison, elle s'oppose à la fixation du sulfocyanogène. Son action disparaît lorsqu'elle en est éloignée. Nous n'avons pu étudier en série acétylénique que des acides appartenant à la première catégorie. Le carboxyle exerce la même influence empêchante, sauf cependant si le carbone qui la porte est rattaché d'autre part à un radical aromatique. Alors que le sulfocyanogène est inactif vis-à-vis de l'acide cinnamique, il se fixe correctement sur l'acide phénylpropiolique.

e) *Esters.* — En série éthylénique les esters se comportent comme les acides correspondants. Les esters acétyléniques au contraire réagissent lentement.

f) *Dérivés halogénés.* — Les halogènes inhibent totalement la fixation du sulfocyanogène sur la double liaison (Exemples : di et tétrachloro-éthylène, tétraiodo-éthylène, bromure de vinyle, bromure et iodure d'allyle). Leur action est variable vis-à-vis de la triple liaison. Si la réaction est généralement normale, on observe un empêchement partiel ou total dans certains cas seulement. Si bien que nous pouvons considérer la réactivité de la triple liaison comme supérieure à celle de la double liaison. Le tableau suivant rend compte de nos résultats comparés à ceux obtenus par d'autres auteurs avec les éthyléniques, et dont certains ont été vérifiés par nous. Nous y avons noté les indices de sulfocyanogène au bout de temps variables pour des composés possédant la même fonction, mais dont la liaison est de nature différente.

		Indices trouvés										Indices calculés
		15 m	30 m	1 h	2 h	3 h	4 h	8 h	16 h	24 h	48 h	
Heptène :	C_7H_{14}	105	150	201	220	222						259,1
Heptyne :	C_7H_{12}	220	240	257								264,5
Octène :	C_8H_{16}	107	142	183	204	213	220					226,7
Octyne	C_8H_{14}	200	210	220								230,9
Styrolène :	C_8H_8		189	213	242	246	250					244,2
Phénylacatylène :	C_8H_6	235	241									249
Allylbenzène :	C_9H_{10}				78	105	131		191	201		215,2
Phényl-1 propyne-2 :	C_9H_8	175	189	208								218,9
Alcool allylique :	C_3H_6O			73				192			394	437,9
Alcool cinnamique ;	C_9H_8O			82		105		143		190		189,5
Alcool propargylique :	C_3H_4O		143	248	390	444						453,5
Butyne-1 ol-3 :	C_4H_6O		270	280	310		329	353				365,7
Phényl-1 propyne-1 ol-3 :	C_9H_8O		172	183								192,4
Phényl-1 butyne-3 ol-1 :	$C_{10}H_{10}O$		21	47	75	110	141	164				173,9
Aldéhyde cinnamique :	C_9H_8O										0	193,1
Phényl-propyne-1 ol-3 :	C_9H_6O			48	86		165	187				195,3
Oxyde de mésityle :	$C_6H_{10}O$					67		127	203	252		259,2
Phényl-1 butyne-1 one-3 :	$C_{10}H_8O$			141	170							176,3
Phényl-1 butyne-3 one-1 :	$C_{10}H_8O$			132	169							176,3
Acide cinnamique :	$C_9H_8O_2$										0	171,6
Acide phénylpropiolique :	$C_9H_6O_2$			152	165							173,9
Cinnamate de méthyle :	$C_{10}H_{10}O_2$										0	156,6
Maléate d'éthyle :	$C_8H_{12}O_4$										0	147,6
Octynoate de méthyle :	$C_9H_{14}O_2$			81	103		139	156				164,9
Nonynoate de méthyle :	$C_{10}H_{16}O_2$			73	94		121	144				151,1
Dérivés halogénés éthyléniques.											0	
Chloro-3 phényl-1 butyne-1 :	$C_{10}H_9Cl$			121	145							154,4

Chapitre III

Essai d'interprétation de la réactivité du sulfocyanogène en série acétylénique.

La structure des composés fonctionnels acétyléniques permet d'interpréter leur comportement vis-à-vis du sulfocyanogène. Nous proposons les hypothèses qui vont être exposées. C'est, nous l'avons vu, le groupe carbonyle qui exerce l'influence la plus marquée et c'est sur lui que nous insisterons.

Fonctions carbonylées. — On sait que dans le groupement CO le doublet électronique π est déplacé vers l'oxygène. Il s'ensuit que pour un composé quelconque le contenant en même temps qu'une triple liaison, les charges se répartissent de la façon suivante :

$$-\overset{\oplus}{C}\equiv\overset{\ominus}{C}-\overset{\oplus}{\underset{|}{C}}=\overset{\ominus}{O} \quad \text{qui s'ionisera en} \quad -\overset{+}{C}=\overset{-}{C}-\overset{+}{\underset{|}{C}}-\overset{-}{O}$$

Fonction aldéhyde. — Le caractère nucléophile du carbone triplement lié, voisin du groupement carbonyle, est diminué, du fait de la conjugaison de la double liaison de ce dernier et de la triple liaison, par le voisinage d'un carbone électrophile :

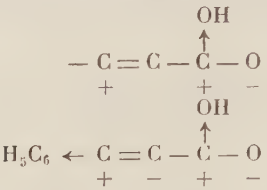
$$-\overset{+}{C}=\overset{-}{C}-\overset{+}{\underset{|}{\overset{H}{C}}}-\overset{-}{O}$$

Fonction cétone. — Dans ce cas le radical R exerce un effet d'induction électropositif ce qui a pour résultat de diminuer la charge du carbone du carbonyle. Le caractère nucléophile du carbone acétylénique sera alors moins diminué.

$$-\overset{+}{C}=\overset{-}{C}-\overset{+}{\underset{\downarrow}{\overset{R}{C}}}-\overset{-}{O}$$

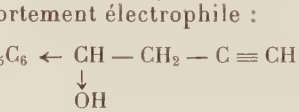
Fonction acide. — L'hydroxyle augmente le caractère électrophile du carbone de $C=O$, ce qui diminue notablement la charge du carbone acétylénique. Lorsque le deuxième carbone acétylénique est relié à un groupe phényle, celui-ci exerce un effet d'induction négatif

voisin de celui de l'hydroxyle et les deux actions s'exerçant en sens inverse sur chacun des carbones acétyléniques tendent à se neutraliser.



Fonction ester. — Le remplacement de l'hydroxyle par un radical OR diminue l'effet d'induction et on se trouve ramené sensiblement au cas d'un aldéhyde.

Fonction alcool. — D'une façon générale l'hydroxyle exerce un effet d'induction négatif, mais beaucoup moins marqué que le groupe carbolyle. Les phénomènes observés peuvent s'expliquer de la même façon que ci-dessus : action légèrement retardatrice de la fonction alcool lorsqu'elle est voisine de la triple liaison, action nulle s'il y a un groupement phényle (cas analogue à celui de l'acide phénylpropiolique). Un cas particulier est cependant à considérer : c'est celui du phényl-1 butyne-3 ol-1, qui fixe lentement le sulfocyanogène. La présence d'un groupement phényle et d'un hydroxyle relié au même atome de carbone rend ce dernier fortement électrophile :



Le carbone du CH_2 voisin le deviendra aussi, ce qui influera sur la charge du carbone acétylénique contigu.

Halogènes. — L'influence des halogènes sur la réactivité de la triple liaison semble difficilement explicable.

1°) On ne peut faire intervenir la nucléophilie de l'halogène. S'il en était ainsi, les dérivés chlorés devraient fixer le sulfocyanogène plus difficilement que les dérivés bromés, ce qui n'est pas conforme à l'expérience.

2°) Il est possible que le brome agisse du fait de sa masse atomique. Nous remarquons en effet que la fixation est inhibée seulement lorsque le brome est fixé au carbone en α par rapport au carbone triplement lié. Mais nous notons une exception : le brome-3 phényl-1 propyne-1 fixe le sulfocyanogène.

3°) On pourrait alors invoquer l'action favorisante du noyau aromatique. Mais le sulfocyanogène devrait réagir sur le brome-3 phényl-1 butyne-1 ce qui est contraire aux résultats expérimentaux.

CONCLUSIONS

Au cours de cette étude, nous apportons un certain nombre de données nouvelles sur la chimie du sulfocyanogène. Nous avons précisé sa stabilité en fonction de la nature des solvants, ce qui nous a permis de mettre au point un réactif relativement concentré et stable pour l'étude de son action sur les composés acétyléniques, qui, à peine ébauchée jusqu'à ce jour, a fait l'objet de recherches approfondies de notre part. Nous avons non seulement envisagé les carbures, mais aussi les composés fonctionnels les plus importants.

1°) Nous avons dû au préalable préparer la plupart des dérivés qui nous étaient nécessaires : carbures, alcools, aldéhydes, cétones, acides, esters, dérivés halogénés, en fixant les conditions opératoires le plus facilement réalisables. Nous avons isolé deux composés nouveaux : la phényl-1 butyne-3 one-1 et le choro-3 phényl-1 butyne-1. Nous sommes parvenu à expérimenter trente-trois dérivés, dont quatre seulement ont été mis à notre disposition par le commerce.

2°) Les carbures acétyléniques fixent rapidement sur leur triple liaison une molécule de sulfocyanogène. Il est impossible de poursuivre plus loin l'addition. Il se forme donc des carbures éthyléniques disulfocyanés. Certains d'entre-eux ont été préparés : dérivés de l'acétylène, du phénylacétylène, du diphénylacétylène.

3°) La fonction alcool retarde la fixation du sulfocyanogène dans les molécules ayant conservé un groupement $\equiv CH$. Cette action disparaît si elle est introduite dans un carbure substitué aromatique.

4°) La présence d'un groupement carbonyle exerce une influence variable. *a*) La fonction aldéhyde retarde la fixation du sulfocyanogène. *b*) Les cétones aromatiques fixent normalement. *c*) Lorsque la fonction acide est voisine de la triple liaison, elle s'oppose à la fixation, sauf dans le cas de l'acide phénylpropiolique. *d*) Les esters par contre réagissent avec le sulfocyanogène, mais la vitesse de réaction est nettement diminuée. *e*) Les dérivés halogénés acétyléniques réagissent d'une façon inconstante vis-à-vis du sulfocyanogène. Le chlore exerce une action retardatrice, mais jamais empêchante. L'influence du brome est variable.

5°) Nos résultats ont été comparés avec ceux fournis par la série éthylénique dont nous avons repris partiellement l'étude. La fixation du sulfocyanogène est soumise aux mêmes influences dans les deux séries. Cependant la vitesse de fixation est toujours plus grande pour les acétyléniques. Il arrive même que certains de ces derniers réagissent alors que leurs homologues éthyléniques en sont incapables.

6°) Nous proposons une explication de ces données expérimentales, en supposant un abaissement plus ou moins important de la nucléo-

philie de l'un des carbones triplement liés. L'existence de deux électrons π supplémentaires par rapport à la liaison éthylénique explique d'une façon satisfaisante la moindre influence des fonctions en série acétylénique. En ce qui concerne les dérivés halogénés, il est difficile d'admettre une interprétation rationnelle.

7°) La réaction d'addition du sulfocyanogène vis-à-vis des dérivés acétyléniques est comparable à celle de l'iode, mais inférieure à celle du brome et surtout à celle du chlore, qui conduit, suivant les cas, à des dérivés di ou tétrahalogénés. D'autre part, contrairement aux halogènes, le sulfocyanogène ne se substitue pas à l'hydrogène mobile des carbures acétyléniques vrais sur lesquels il réagit cependant pour donner des composés mal définis, résultant probablement de la condensation de deux molécules de carbure suivie de polymérisation.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Quelques aspects de la chimie des hauts polymères.

Vu :

Le Président,

P. MESNARD

Vu :

Bordeaux, le 9 décembre 1953

Pour le Doyen,

L'assesseur,

R. SIGALAS

Vu et permis d'imprimer :

Bordeaux, le 12 décembre 1953

Le Recteur,

E. DELAGE

DÉPÔT LÉGAL : 1954, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 2055, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 3012. — 9-1954.